

А. А. Остроушко

ХИМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: ВЗГЛЯД СКВОЗЬ ПРИЗМУ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Можно не сомневаясь сказать, что каждый современный человек хотя бы раз примеривал к своему мировоззрению новые слова: н а н о т е х н о л о г и и, н а н о м а т е р и а л ы. Все мы, так или иначе, задаем себе вопрос (прямой или завуалированный) о месте нанотехнологий в нашей жизни или о своем месте в новом «наномире». Мы пытаемся понять, какие перемены несут нам эти ставшие вдруг модными «наноштучки». А между тем реальные нанотехнологии уже не на пороге, они уже здесь и сейчас. Они работают не для небожителей будущего, а для простых обитателей Земли. Ведь нанотехнологии — это не только фантастические глобальные проекты, но и препараты для обработки автомобильных стекол, после которых грязь легко смывается струйкой воды. Это, в конце концов, новые средства ухода за обувью и другие прозаические вещи. Прозаические? Да! Но делающие нашу жизнь легче, удобней и проще.

Нанотехнологии вторгаются в нашу жизнь, и от этого никуда не денешься. Новые понятия начинают влиять на формирование общечеловеческой культуры. И уже представители духовенства разных конфессий вполне целенаправленно интересуются понятиями «нано-», чтобы увязать мировоззрение верующих людей с новыми понятиями. Вторжение нанотехнологий в жизнь активно изменяет нашу языковую среду. Мой компьютер еще подчеркивает упорно красным цветом все слова с приставкой нано-: он их не знает. Но наши аспиранты уже ехидно клеят мне ярлык «нанодоктора нанохимических нанонаук». Ну, а раз так, то придется выполнить свою миссию, и ознакомить читателей с некоторыми направлениями деятельности ученых и инженеров по нанотехнологиям, обозначить место университетских химиков в этой области.

Нанотехнологии и наноматериалы не свалились на нас с неба, переход к ним был подготовлен всем предыдущим научно-техническим развитием человечества. Довольно большое число исследований было посвящено, например, изучению ультрадисперсных металлических и оксидных порошков. Но главными достижениями на этом пути были следующие. Создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Binnig, G. Rohrer, 1982; Нобелевс-

ОСТРОУШКО Александр Александрович — доктор химических наук, зав. отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А. М. Горького, профессор кафедры физической химии (E-mail: Alexandre.Ostroushko@usu.ru).

© Остроушко А. А., 2008

кая премия 1985 г.) — прибора, позволяющего осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Создание сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Binnig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986; Нобелевская премия 1992 г.), который позволяет осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими. Открытие новой формы существования углерода в природе — фуллеренов (H. Kroto, R. Curl, R. Smalley, 1985; Нобелевская премия 1996 г.). Открытие фуллеренов (букиболов) — структур, близких к шарообразным, — дало толчок для синтеза более сложных образований: углеродных нанотрубок (УНТ). Фуллерены и УНТ являются одним из важнейших типов наноматериалов. Большой вклад в разработку методов управления строением и свойствами органических молекул, создание нанопереключаемых молекулярных устройств внес еще один нобелевский лауреат 1987 г. Жан-Мари Лен (совместно с Д. Крамом и Ч. Педерсоном). Ж.-М. Лен — частый гость в России, с которой его связывают научные интересы. Эти открытия позволили перейти к пониманию и осознанному управлению процессами в пространственных областях нанометровых размеров с участием отдельных атомов, молекул и их систем с целью создания материалов с заданными физическими, химическими, биологическими характеристиками.

Собственно УНТ — это целый мир причудливых образований, в основе которых лежат графитовые слои, свернутые определенным образом. Многослойные УНТ существуют в форме «свитка», «русской матрешки» или даже телескопической удочки. Конфигурация углеродных образований может быть похожей на спирали, луковицы и т. д. С углеродными нанотрубками связаны надежды на создание сверхпрочных и легких материалов. Предполагается, что трос на основе УНТ будет способен связать напрямую космические станции или даже Луну с Землей посредством передвижения по нему своеобразных заатмосферных лифтов. Из УНТ можно будет изготавливать легкую суперпрочную и самовосстанавливающуюся броню. Здесь, как часто бывает в нашем мире, пересекаются интересы военных кругов и гражданских отраслей. УНТ могут служить надежными контейнерами для хранения и доставки в нужное место микроколичеств различных веществ,



Фуллерены, состоящие из атомов углерода.

Первый представитель фуллеренов — букибол C_{60} диаметром около 1 нанометра.

Далее фуллерены C_{70} , C_{90} и протяженная структура — однослойная углеродная нанотрубка, концы которой закрыты «шапками»

селективными сорбентами и катализаторами. Понятно, что вышеперечисленные вещества могут быть биологически активными, а их применение медицинским. Микрокапсулированные антибиотики могут сделать одежду бактерицидной в случае получения травм или ранений. За счет наночастиц, обладающих магнетокалорическим эффектом, при их заданной локализации может быть реализована так называемая кратковременная гипертермия больного участка тела. При этом известно, что чаще всего раковые клетки гибнут в ходе нагрева на несколько десятых долей градуса раньше, чем здоровые. Важнейшим направлением биомедицинского применения нанотехнологий является ранняя диагностика различных заболеваний, в том числе опухолей.

Удивительным образом УНТ могут изменять свои электрические свойства при введении внутрь различных допантов (например, атомов металлов или ионов) или при изменении их геометрии с использованием нанозондовых манипуляторов. На основе УНТ и других наноматериалов могут быть созданы полупроводниковые, люминесцентные материалы для телевизионных экранов нового поколения, элементы памяти ЭВМ с невиданной плотностью записи. Исследователи научились в принципе сортировать УНТ по длине или подравнивать их, выстраивать на поверхности стоймя пачки из УНТ и т. д. А кристаллы, образованные фуллеренами (фуллериты), вообще преподнесли исследователям ряд сюрпризов. При введении в них ионов щелочных металлов был достигнут эффект сверхпроводимости, а допирование таких кристаллов молекулами этилена впервые позволило создать «органические» магниты.

В основе получения наноматериалов лежат, с одной стороны, процессы физического диспергирования: например, с использованием энергии взрыва исходных металлических заготовок заданного состава. Это может быть реализовано, в частности, за счет пропуска через них электрического тока большой силы. С другой стороны, синтез наноматериалов осуществляется в ходе различных химических реакций, включая превращения в плазме или лазерном пучке (фуллерены, УНТ), превращения в термохимических реакторах (синтез сложнооксидных наноматериалов путем распыления растворов термически нестабильных солей) и т. д. Вопросами синтеза и изучения свойств наноматериалов занимаемся и мы, химики Уральского госуниверситета.

Порошки сложных оксидов с наноразмерными частицами мы получаем, как сказано выше, пиролизом солевых растворов, при этом в них вводятся добавки органических веществ, например полимеров, способные существенно облегчить процесс разложения солей. Промежуточным состоянием при таком методе синтеза сложнооксидных фаз может быть уже не кристаллическое (как обычно), а аморфное состояние вещества. Сложнооксидным фазам остается только закристаллизоваться, а поскольку это происходит при относительно невысоких температурах, формируются наночастицы. Получен-

ные нанопорошки (на основе допированных оксидов церия, циркония, манганитов со структурой перовскита и пр.) мы успешно использовали для создания электродов действующего водородного топливного элемента. Преимущества нанопорошков здесь очевидны: они позволяют получить тонкие газоплотные покрытия, сформировать керамику с заданными свойствами, которые необходимы для оптимального функционирования источника тока. Температуры спекания керамики и формирования пленок существенно ниже, чем при традиционных методах получения, так как наночастицы обладают высокой активностью за счет большой поверхностной энергии. Указанные факторы повышают экономичность процессов изготовления топливных элементов, их эксплуатационные свойства.

Еще одной актуальной областью использования ультрадисперсных сложнooksидных материалов является создание наноструктурированных катализаторов. Здесь может быть использовано явление селективности гетерогенных реакций на разных кристаллографических гранях твердого вещества. На этих поверхностях скорость каталитических превращений может весьма существенно отличаться, что позволяет избирательно ускорить нужные реакции. Задача при получении катализаторов названного типа состоит, в частности, в создании на поверхности носителя слоя наночастиц с нужной ориентацией. Такой эффект достигается, например, на носителях, у которых предварительно задана текстура поверхности или нанесен соответствующий промежуточный слой поддерживающих частиц.

Наночастицы можно получать реакциями в растворах. (Одним из «крестных отцов» подобных конструкций является немецкий ученый из Билефельда профессор А. Мюллер.) Так, в водной среде синтезируются замечательные своим изящным строением неорганические букиболы (молибден-содержащие полиоксометаллаты). Каждый такой букибол объединяет 132 и более атома молибдена или близких по свойству ионов других металлов. Они имеют слоисто-каркасную структуру, внутренние полости и окна, через которые возможен обмен небольшими молекулами с окружающей средой. Нанокластерные полианионы такого вещества, например, размером около 2,5 нм не только плавают в растворе, но и образуют кристаллы. Ну, а мы научились совмещать в одной композиции полианионы и макромолекулярные цепи полимеров. Свойства таких композиций существенно отличаются от физико-химических характеристик исходных компонентов, в частности, нанокластеры могут модифицировать полимерную матрицу. А способ образования комплексов между полимером и полиоксометаллатом довольно оригинальный: полимер способен образовать практически монослойную «шубу» вокруг нанокластера за счет водородных связей. При проникновении длинных цепочек полимерного гостя в кристалл из букиболов цепи «накручиваются» на «шарики», и те вынуждены раздвигаться. Уже обнаружены интересные свойства изучаемых композиций: полимер в присутствии

полиоксометаллата теряет способность к деструкции под воздействием ультрафиолетового облучения и даже рентгеновского пучка. Следует полагать, что и дальше будут обнаружены новые интересные и полезные параметры композиций с ионными нанокластерами. Немецкие ученые смогли заставить сорбироваться на поверхности неорганических водорастворимых букиболов молекулы поверхностно-активных веществ с длинной органической цепью. Эти цепи за счет своих неполярных углеводородных хвостов образовали «ежик» на букиболах, и букиболы стали растворимыми уже в органических средах.

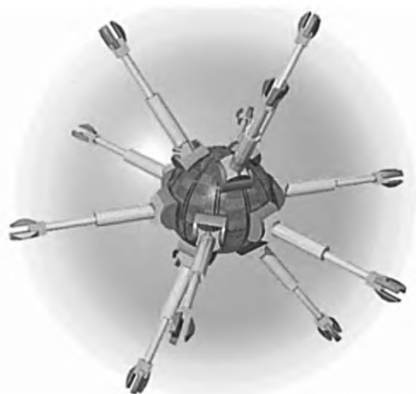
Интересным является получение наноматериалов путем так называемого темплатного синтеза, когда на жидкокристаллическую матрицу (вещество с вытянутыми молекулами, способными к упорядочению в жидкой среде) сорбируются неорганические вещества. Затем проводится удаление растворителя и выжигание органической основы. Возникают, в частности, неорганические нанотрубки с заданными размерами. Они могут служить как молекулярные сита для разделения компонентов жидких и газообразных сред. Нанодобавки можно использовать при получении композитных строительных материалов повышенной механической и термической прочности, заданным коэффициентом трения (бетонов, армированных конструкционных сплавов и т. д.).

Одним из перспективных направлений нанотехнологий является пленочное. Например, пленки поверхностно-активных веществ можно перенести с поверхности жидкости на твердую подложку, используя метод Ленгмюра — Блоджетта. Если подвести к таким пленкам электроды, то можно управлять оптическими свойствами пленок под действием электрического поля. Можно использовать их как прецизионные датчики и биосенсоры: пленки изменяют свои характеристики при взаимодействии с окружающей средой и биогенными молекулами. Крейзинг полимерных материалов — это еще одно из направлений нанотехнологии. Данное явление связано с образованием наноструктур в полимерных материалах под действием механических напряжений (например, при растяжении в жидкой среде, проникающей внутрь образующихся участков с пониженной плотностью). Полученные крейзы необходимо стабилизировать каким-либо образом, ведь они в принципе могут быть недостаточно устойчивы, как многие наноструктуры, и стремятся к достижению равновесного состояния, т. е. превращаются в исходные компактные фазы. Далее крейзирванные полимеры можно применять для получения композитных материалов с новыми оптическими, механическими свойствами, сорбентов, мембран. Химики УрГУ внесли вклад в изучение механического воздействия на системы полимер — растворитель, в изучение механизмов формирования сложнооксидных пленок.

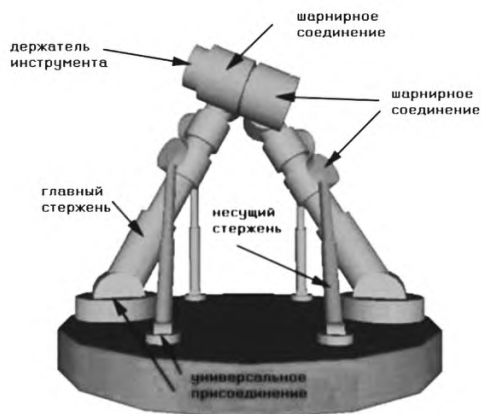
Важное место в современных нанотехнологических разработках занимает идея создания и использования структур с так называемыми квантовы-

ми точками. В качестве квантовых точек могут выступать островки полупроводниковых фаз на поверхности твердых носителей, размер островков настолько мал, что в их свойства существенный вклад вносят квантовые эффекты. Изменяя размеры кристаллических островков, можно влиять на их электронные свойства, например, управлять частотами электронных переходов или цветом люминесценции материалов. Это прямое проявление размерного эффекта — влияния размера частиц на свойства материала. Квантовые точки могут быть использованы для преобразования частот лазерного излучения, в медицине — для визуализации патологических участков тканей, к которым квантовые точки могут присоединяться при помощи специальных пептидных молекул. Они перспективны также для создания компьютеров, основанных на новых квантовых принципах.

В фантастических предсказаниях футурологов рассматриваются и вообще заманчивые перспективы, связанные с нанотехнологиями (Эрик Дрекслер «Машины созидания»). Так называемые наноассемблеры, молекулярные машины, действующие по заданной программе, должны, по их замыслу, уметь создавать из «кирпичиков» (атомов и молекул) любые необходимые вещества, а далее и структурировать их в изделия. Такой принцип, конечно, подсмотрен у нашего главного учителя — живой природы. В природе легко и изящно осуществляется синтез белков в рибосомах. Созданные человеком наноустройства уже умеют при помощи своих манипуляторов избирательно захватывать нужные молекулы и переносить их в заданное место, формируя, например, из этих молекул картинку на поверхности носителя. Комбинируя различные молекулярные фрагменты, ученые синтезировали моторизованный наномобиль с колесами из фуллеренов, который, как они утверждают, уже способен сам перемещаться по твердой нанополи-



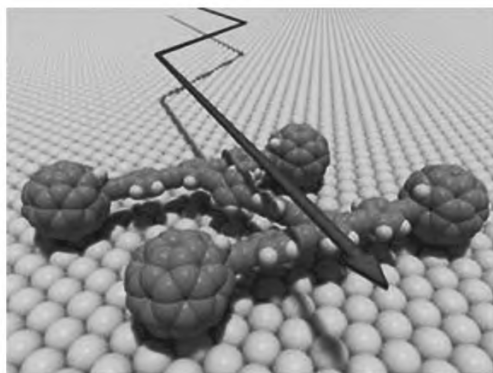
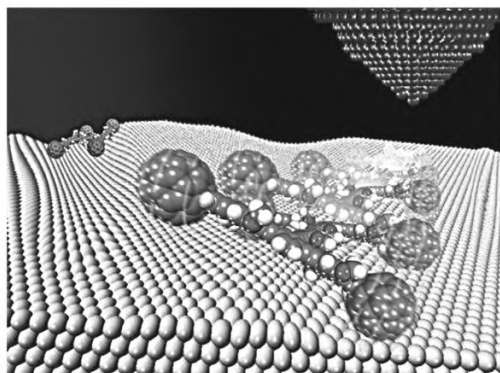
Представление наноассемблера
в фантазиях футурологов



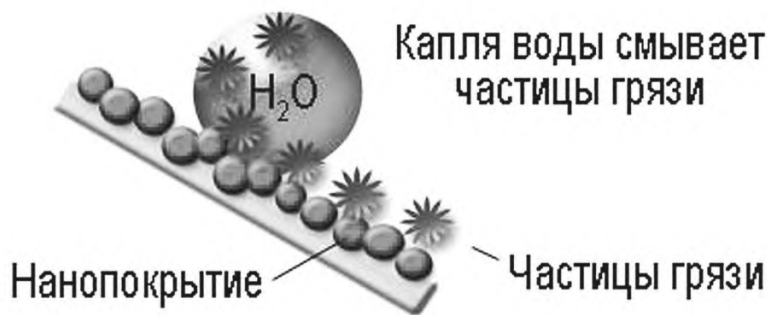
Из таких составных блоков
в представлениях фантастов-футурологов
может состоять наноассемблер

рованной поверхности, например, под воздействием освещения. Главное при этом не чихнуть... Развивая идею наноассемблеров, некоторые футурологи приходят к мысли, что такие устройства могут выйти из-под контроля человека и начать тиражировать себе подобные устройства, захватывая строительные вещества и пространство. Видения «серой слизи», конечно, не из приятных для людей, обладающих развитой фантазией. С другой стороны, проекты «умная пыль», «искусственный нос», «искусственный язык» имеют элементы практической реализации. Так, «умная пыль» — это громадное количество нанороботов, действующих по программе, они должны, например, обволакивать танк или самолет противника и далее создавать эффект объемного взрыва. К реальным опасениям и угрозам некоторые исследователи относят возможность самопроизвольной утечки наноматериалов в окружающую среду, призывая осуществлять контроль за их производством и использованием. Понятно, что использование наноматериалов должно быть максимально разумным. Существует необходимость изучения воздействия веществ, находящихся в наносостоянии, на живые организмы и окружающую среду. Но это не повод отказываться от многообещающих выгод от использования нанотехнологий.

Как и все революционные технологии, радикально влияющие на ход развития человечества, формирующие новую среду обитания, нанотехнологический поток несет на своих волнах определенную долю информационного мусора, вольных или невольных спекуляций, мифологии в конце концов. Поэтому одной из главных задач университетского обучения сейчас становится вооружение выпускников методологией получения знаний в области нанотехнологий. Это должна быть не рыба, которой можно накормить страждущих, а именно удочка, дающая возможность ловить рыбу самим. На химическом факультете, по крайней мере на кафедрах физической и неорганической химии, введены новые спецкурсы по нанотехнологиям.



Молекулярная модель наномобиля, способного перемещаться по твердой поверхности



Нанопокрывтия наносятся на подготовленную поверхность ветрового стекла автомобиля методом пульверизации, а затем защищают стекло от грязи, которая смывается очень легко обычной струей воды

Преподаватели активно обмениваются опытом со своими коллегами из ведущих вузов страны, в частности, трое из них побывали на факультете наук о материалах МГУ. Планируются зарубежные поездки. Такой обмен стал возможным во многом благодаря финансовой поддержке по инновационному проекту нашего университета. На химическом факультете проводится планомерное освоение нового научного оборудования, приобретенного по этому проекту. Следующей ступенью обязательно будет использование самого современного оборудования химического, физического, биологического факультетов в учебном процессе для ознакомления с ним студентов и приобретения ими новых навыков и знаний. Будем надеяться, что все это в сочетании с создаваемым учебно-методическим обеспечением позволит выпускникам УрГУ самим отличать нановымысел от наноправды и генерировать свои первоначально фантастические, но реализуемые замыслы. Сочетание хорошей фундаментальной подготовки со способностью мыслить практически тем более важно в современных условиях, когда на нанотехнологии делаются серьезные ставки, как на один из путей повышения уровня жизни всего населения.

Искренне надеюсь, что в рамках этой короткой популярной статьи мне удалось затронуть интересные для читателей аспекты, касающиеся состояния дел и перспектив на современном нанофронте.

Список основных терминов

Нанотехнологии — междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров (не более 10 или по крайней мере 100 нанометров (нм); $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекуляр-

ными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Фуллерены (букиболы) — молекулы, состоящие, например, из атомов углерода, которые образуют замкнутый каркас из 12 пятиугольников и нескольких шестиугольников. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Р. Бакминстеру Фуллеру (Fuller, Richard Buckminster), чьи геодезические конструкции построены по этому принципу.

Допант — легирующая примесь, присадка, добавка, вводимая в относительно небольших количествах и изменяющая свойства основного вещества.

Пиролиз — термическое разложение различных соединений, чаще органических; способен протекать в отсутствие воздуха, с появлением газообразных продуктов, в нашем случае может сопровождаться выделением значительного количества тепла.

Полианионы — в данном случае сложные ионы, содержащие несколько атомов переходного металла, например Mo, W, V, находящихся в кислородном окружении определенной конфигурации. Такие координационные полиэдры (в частности, тетраэдры, октаэдры и др.) служат в качестве строительных кирпичиков в структуре полианионов (полиоксометаллатов), соединяясь общими ребрами или вершинами.

Темплатный синтез — процесс комплексообразования, в котором ион металла или молекулы поверхностно-активного вещества с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступают еще и в качестве своеобразного лекала, или шаблона, для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов или пространственных конфигураций, синтез которых в других условиях либо затруднен, либо вообще не может быть реализован.

Крейзинг — процесс самопроизвольного возникновения и развития в полимерном материале, который деформируется в жидкой среде, системы взаимосвязанных пор нанометрового размера (1–10 нм), пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью.

Наноассемблер — устройство наноразмеров, способное собирать из отдельных атомов или молекул сколь угодно сложные конструкции по вводимому плану. Наноассемблер является частным случаем нанофабрики — более крупного устройства, предназначенного для сборки объектов из отдельных атомов. Наноассемблер можно будет запрограммировать как репликатор: устройство, способное производить свои собственные копии. Более простым, чем наноассемблер, устройством может быть *фабрикатор*, способный создавать наноконструкции под внешним управлением.

Статья поступила в редакцию 20.01.2008 г.